

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19)世界知的所有権機関
国際事務局(43)国際公開日
2001年10月11日 (11.10.2001)

PCT

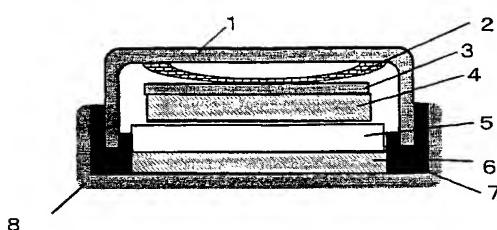
(10)国際公開番号
WO 01/75994 A1

(51) 国際特許分類 ⁷ :	H01M 4/62		特願2000-103452	2000年4月5日 (05.04.2000)	JP
(21) 国際出願番号:	PCT/JP01/02917		特願2000-103453	2000年4月5日 (05.04.2000)	JP
(22) 国際出願日:	2001年4月4日 (04.04.2001)		特願2000-327159	2000年10月26日 (26.10.2000)	JP
(25) 国際出願の言語:	日本語		特願2000-350559	2000年11月17日 (17.11.2000)	JP
(26) 国際公開の言語:	日本語		(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日東電工 株式会社 (NITTO DENKO CORPORATION) [JP/JP]; 〒567-8680 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 Osaka (JP).		
(30) 優先権データ:	特願2000-103445	2000年4月5日 (05.04.2000)	JP	(72) 発明者; および	
	特願2000-103446	2000年4月5日 (05.04.2000)	JP	(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 浦入正勝 (URAIRI, Masakatsu) [JP/JP]. 喜井敬介 (KII, Keisuke) [JP/JP]. 岸井 豊 (KISHII, Yutaka) [JP/JP]. 山村 隆 (YAMAMURA, Yutaka) [JP/JP]. 阿部正男 (ABE, Masao) [JP/JP]. 三隅貞仁 (MISUMI, Sadahito) [JP/JP]. 浅井文輝 (ASAI, Fumiteru) [JP/JP]; 〒567-8680 大阪	
	特願2000-103447	2000年4月5日 (05.04.2000)	JP		
	特願2000-103448	2000年4月5日 (05.04.2000)	JP		
	特願2000-103449	2000年4月5日 (05.04.2000)	JP		
	特願2000-103450	2000年4月5日 (05.04.2000)	JP		
	特願2000-103451	2000年4月5日 (05.04.2000)	JP		

/続葉有]

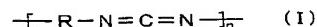
(54) Title: BATTERY

(54) 発明の名称: 電池



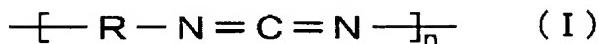
(57) Abstract: A battery highly inhibited from suffering self-discharge. The battery is characterized by containing a built-in polymer having in the molecule a carbodiimide unit represented by the following formula (I) wherein R means an organic group and n means an integer of 1 to 10,000.

(57) 要約:



自己放電抑制効果の高い電池である。

下式(I):



(式中、Rは有機基、nは1~10000の整数を意味する。)

WO 01/75994 A1

にて示されるカルボジイミド単位を分子内に有するポリマーを内蔵すること特徴
とする電池である。



府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電工株式会社内
Osaka (JP).

(74) 代理人: 弁理士 森岡 博(MORIOKA, Hiroshi); 〒
530-0044 大阪府大阪市北区東天満1丁目11番13号 広
垣ビル5階 Osaka (JP).

(81) 指定国 (国内): US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE,
DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

添付公開書類:
— 國際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

明細書

電池

5 技術分野

本発明は、ポリカルボジイミドを内蔵した電池に関する。本発明によれば電池の自己放電が抑制され電池寿命が延長する。

背景技術

10 ニッケル水素電池、ニッケルーカドミウム(ニッカド)電池などの二次電池は、近年、電気・電子機器用の小型電池のみならず、電気自動車用の電源としても期待されている。このような二次電池は、一般に正極、負極及びセパレータから構成されている。これらのうち、セパレータは電池内部で両極の短絡を防ぎイオンの透過を行うことにより、親水性、耐薬品性、機械的強度を必要とする。従来、
15 セパレータとしては、ポリアミド系樹脂などを用いた親水性の不織布が知られている。しかしながら、かかるセパレータは耐薬品性(アルカリ、酸)が充分でない。このため、種々の処理を行ったポリオレフィン不織布のセパレータも知られている。すなわち、ポリオレフィン系不織布に対して、界面活性剤の含浸、プラズマ処理、グラフト処理、スルホン化処理等の親水化処理を施したセパレータが提案されている(特開平4-167355号公報、特開平11-238496号公報等)。

また、ポリアミド系の不織布は、アミド結合を有するため、電気化学的に不活性なポリオレフィン不織布と比べて電池の自己放電が大きく、これをセパレータとする電池は電池特性に劣る。これに対し、ポリオレフィン系の不織布に特定処理を施してセパレータとした電池では、ポリアミド系のセパレータを用いたものに比べ、全般的な電池特性は良好であるものの、自己放電特性については充分に満足すべきものとは言えない。

すなわち、ポリオレフィン系不織布を界面活性剤処理したセパレータは、使用の初期においては有効な親水性を示すが、一旦、水に浸漬した後取り出して乾燥し、再度水に浸けると親水性は大きく低下し、また自己放電特性も満足すべきものではない。

5 また、プラズマ処理を行ったポリオレフィン系不織布は、基材表面に共有結合により結合した親水性基を形成するため、水に浸漬した後、一旦乾燥して、再度水に浸けても充分な濡れ性を保ち、wet-dry reversibleである。しかしながら、高濃度のアルカリ水溶液に浸漬した場合には、水洗、乾燥し、再度水に浸けると水には濡れない。これはプラズマ処理により基材表面に生成した、親水性である
10 が密着力の弱い境界層が高濃度のアルカリ水溶液と接触して剥離したと推察される。かかるセパレータにも自己放電抑制の大きな改善はない。

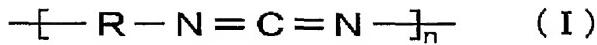
グラフト処理したポリオレフィン系不織布の場合は、水溶性モノマーを共有結合により基材に強固に結合させるが、アクリル酸、メタクリル酸を用いたグラフト処理では、カルボン酸型であるので強い酸化雰囲気下では酸化分解の恐れがあり、
15 電池セパレータ用途には制限されて用いられている。

またスルホン化処理したポリオレフィン系不織布は、共有結合により基材に強固にスルホン酸基を結合させるため、親水性が持続し、電池の自己放電が抑制される機能を有する。しかしながら、その処理には、後洗浄の工程が必要である。

本発明の目的は、自己放電性が充分に抑制され優れた電池特性を有する電池を
20 提供することにある。本発明者らは、電池の自己放電について種々の検討を行った結果、意外にも電池内部にポリカルボジイミドを存在させることにより自己放電性が大きく抑制されるとの知見を得て本発明を完成した。

発明の開示

25 本発明は下式(I)：



(式中、Rは有機基、nは1～1000の整数を意味する。)

にて示されるカルボジイミド単位を分子内に有するポリマーを内蔵してなる電池を提供するものである。

5 本発明の電池は一般式(I)にて示されるポリカルボジイミドをシート、粉末、粒子などの種々の形態で電極、セパレータ、その他の電池の内部に設け、内蔵することにより自己放電を抑制することができる。

ポリカルボジイミドを内蔵するには、電池内のいずれの場所にポリカルボジイミドを配置してもよく、また、電池の製造工程も特に制限されない。ポリカルボジイミドが粒子、粉末の場合、それより小孔径の網や多孔材料の袋状物に入れて飛散を防いでもよい。ポリカルボジイミドが粒子、粉末である場合、多孔性のセパレータ基材の表面、内部に存在してもよい。セパレータの表面に塗布されていてもよい。電極の表面又は内部にポリカルボジイミドが設けられていてもよい。さらにセパレータと電極との間であってもよい。なお、所望によりポリカルボジイミドを架橋してもよい。

10
15

図面の簡単な説明

[図1] 本発明電池の一具体例を示す概略断面図である。

[図2] 本発明電池の他の具体例を示す概略断面図である。

20 [図3] 本発明電池の他の具体例を示す概略断面図である。

[図4] 本発明電池の他の具体例を示す概略断面図である。

発明の詳述

本発明の電池は、ポリカルボジイミドを内蔵するものである以外は何ら制限がなく、正極と負極、及びこれら両電極間に配置されたセパレータを有する。また

25

、電解液、電池容器など電池を構成する他の材料は従来公知のものを使用してよい。図1は本発明の電池(ボタン型)の概略断面図である。図1に示すように電池の内ケース1内にN_i網2及びN_i集電板3を設け、さらに負極4、ポリカルボジイミドを設けたセパレータ5、正極6を積層しパッキン7を介して外蓋8を取りつける。図2～4は本発明の電池の他の具体例を示す概略断面図である。これらの具体例においては、ポリカルボジイミドフィルム9が電池内部の各々の場所に設けられる。本発明の電池は電極とセパレータを重ね合わせ捲回する円筒状電池、電極とセパレータを重ね合わせケースに収納した角型電池のいずれであってもよい。

セパレータ又はセパレータ基材として用いる多孔性シートの材質は特に限定されないが、強い酸化還元雰囲気下で用いるような、例えばアルカリ二次電池用セパレータのような用途では、特定の官能基を有しないポリオレフィン等が好ましい。

セパレータ(又はセパレータ基材)に用いられるポリオレフィンとしては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン等のオレフィン単独重合体や共重合体、及びこれらのブレンド物等が挙げられる。これらの中ではポリプロピレン、ポリエチレンが好ましく、強い酸化還元雰囲気下、例えばアルカリ二次電池のセパレータなどとしては特に重量平均分子量が100万以上の超高分子量ポリエチレン(以下、UHPEと略す)が好ましい。

多孔性シートの形態は、多孔質膜、または不織布が好適に用いられ、孔径や空孔率は特に限定されない。

(セパレータへの適用)

セパレータにポリカルボジイミドを用いる場合、ポリカルボジイミド粒子または粉末を多孔性シート基材の空隙に配置する。このようなセパレータの製造にあたっては、シート基材をポリカルボジイミドの粒子または粉末のディスパージョン液に浸漬したり、その液を基材に塗布し多孔性基材の空隙内にポリカルボジイ

ミドを浸透させる。このようにセパレータの空隙内に粒子または粉末を導入することによりセパレータの表面積を実質的に増加し、孔径が小さくなつて、自己放電抑制機能、保液性が向上する。さらにディスパージョン液の溶媒が、ポリカルボジイミド溶液であるとさらに好ましい。溶液が乾燥時にセパレータを構成する纖維や粒子表面に被膜を形成し、ポリカルボジイミド表面積を増大させ、さらに、粒子または粉末のセパレータからの脱落を防止する。なお、カルボジイミドの粒子、粉末はポリカルボジイミド溶液を真空乾燥し、必要により粉碎することにより得られる。

また、多孔性シート基材の表面の少なくとも一部をポリカルボジイミドにより被覆したセパレータであつてもよい。シート基材としてUHPE粉末を焼結した多孔性シートを用いるのが特に好ましい。被覆は、シート基材をポリカルボジイミド溶液に浸漬後、乾燥により溶媒を蒸発させればよい。なお、所望によりポリカルボジイミドを架橋してもよい。

UHPE粉末相互の結着からなる多孔性シート基材を用いる場合、通常、厚み10～300μm、空孔率20～80%、孔径1～500μmが好ましい。本発明で用いることのできるUHPE多孔性シートは、例えば、次のようにして得られる。UHPE粉末を保形具に充填し、保形具を耐圧容器に入れ、該容器中の空気を排氣する。つぎにUHPEの融点以上に加熱された水蒸気雰囲気中で焼結した後、冷却してブロック状の多孔質体を得る。さらにこの多孔質体を所定厚さのシート状に切削する。

ポリカルボジイミドを被覆したセパレータは、多孔性のシート基材をポリカルボジイミド溶液に浸漬後、乾燥により溶媒を蒸発して得ることができる。なお、所望によりポリカルボジイミドを架橋してもよい。

また、セパレータとして、穿孔、エッチングなどにより多孔性としたポリカルボジイミドの多孔性シートを用いてもよい。かかる多孔性シートの製造は、(i)ポリカルボジイミド溶液からシートを形成し、このシートをニードルやレーザー

により穿孔する方法、(ii)ポリカルボジイミド溶液に粒子、粉末、纖維状物を加えてシート化した後、該粒子、粉末、纖維状物を抽出する方法がある。また、(ii)化学的エッティングにより多孔性シートを得ることもできる。この化学的エッティング法の具体例としては、例えば、金属線(銅線等)にポリカルボジイミド溶液を被覆し、これを芯体上に所定の径になるように緻密且つ多重に捲回する。次いでポリカルボジイミドの軟化点以上(好ましくは融点以上)に加熱して、溶媒を除去すると共に被覆金属線同士を一体化させる。冷却後この管状一体化物を金属線に直交する方向にスライスして所定厚さのシートを得、このシートから金属線を塩酸、硫酸等のエッティング液を用いて除去する方法を挙げることができる。この化学的エッティング法による場合の加熱条件は通常、温度140～200°C、時間は0.5～5時間であり、エッティング液の濃度は0.1～10mol/Lである。このようにして得られる多孔セパレータは通常、厚み10～300μm、気孔率20～80%、孔径1～500μmである。

また、電解液の初期濡れ性を改善するために、多孔性シートに界面活性剤を塗布しておいても良い。

セパレータとして、ポリカルボジイミド粉末を融点以上の温度で焼結して得られた多孔質焼結体、または、ポリカルボジイミドとポリオレフィン粒子とをポリオレフィン粒子の融点以上で焼結した多孔質焼結体を所定厚さのシート状に切削して用いててもよい。かかるポリオレフィンとしては、前記のポリオレフィンが用いられてよく特にUHPEが好ましい。このようなUHPEをブレンドした多孔質膜は、例えば下記のように作製できる。

カルボジイミド単位を分子内に有するポリマー粒子と必要によりUHPEを混合し、保形具に充填し、熱風乾燥炉中でUHPEの融点以上に加熱し焼結したり、または保形具を耐圧容器に入れ、該容器中の空気を排気した後、UHPEの融点以上に加熱された水蒸気雰囲気中で焼結した後、冷却することにより多孔質焼結体が得られる。その後この多孔質焼結体を所定厚さに切削することにより多孔

性シートを製造することができる。

また、ポリオレフィン樹脂などの芯材粒子の表面に、ポリカルボジイミドの被覆層を設けた被覆ポリマー粒子が集合してなる多孔性シートをセパレータとして用いてもよい。かかる多孔性シートは芯材粒子の表面に、前記ポリカルボジイミドの被覆層を設けた被覆ポリマー粒子を芯材粒子の融点以上で焼結するなどして製造することができる。

なお、式(I)において n が10000を超えると溶媒に不溶となり、目的とするポリカルボジイミド被覆ポリマー粒子を得ることができない。均一に被覆されたポリマー粒子を得るには n を5~100とするのが好ましく、10~50がより好ましい。

被覆ポリマー粒子に用いられる芯材粒子としては、熱可塑および熱硬化性樹脂がいずれも用いられる。アルカリ電解液中の耐性に優れることから、ポリプロピレン、ポリエチレンなどのポリオレフィン樹脂およびフッ素系樹脂が好ましく、特に、UHPEが好ましい。

被覆ポリマーを製造するには、ポリカルボジイミドが固体の場合は、溶媒を用いて溶解する。溶液の場合は、取り扱いが容易なように所定の濃度に希釀することもできる。このように調製したポリカルボジイミド溶液中に、芯材ポリマー粒子が20~50重量%程度の濃度になるよう添加し、ミキサーで攪拌し、スラリー状物を得る。これらスラリー状物を芯材粒子の融点以下の温度にて、攪拌しながら加熱し脱溶媒処理を行う。得られた被覆ポリマー粒子が凝集している場合は、攪拌機や粉碎機などを使用し、凝集を解く処理を適宜行う。

前記のポリカルボジイミド被覆ポリマー粒子を、例えば、円筒状金属容器に充填し、加熱焼結した後、冷却して容器から取り出すことにより多孔質焼結体を得る。さらに、これを施盤にて所定厚みに切削し多孔性シートが得られる。また、一定の隙間を有する金型内で常温にて圧縮してシート状成形体を得、これを加熱焼結する方法によっても多孔性シートが得られる。

(電極への適用)

本発明の電池の一態様では、ポリカルボジイミドが電池の正極及び負極の少なくとも一方に添加されている。かかる電極は、ポリカルボジイミドを配合した電極形成用分散液を用いて製造される。ポリカルボジイミド化合物は粉末状であつてもよく、溶液状でもよい。この場合、従来の製造装置が使用でき、製造工程の変更もない。他の態様では、ポリカルボジイミドが正極／負極の少なくとも一方の電極表面に附加されている。この場合は、粒子状や粉末状のポリカルボジイミドを電極表面に分散した後、加圧等により一体化して製造される。

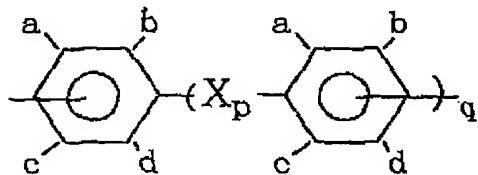
(電池の他の部分への適用)

本発明の他の態様では、ポリカルボジイミド粒子または粉末をセパレータや電極以外の部分、例えば、セパレータと電極の間に散布してもよい。電池作製時に電極とセパレータ間に添加するだけであり、従来の装置を使用でき製造工程に大きな変更を伴わない。また、実質的に粒子層を形成し、その粒子または粉体間ににおける保液量が増加する。

15 (ポリカルボジイミドの製造)

本発明にて、フィルム、粉末、粒子として電極、セパレータ、その他の缶内に存在させるポリカルボジイミドは前記式(I)で表される。式(I)において、有機基Rとしては、芳香族系または脂肪族系有機基が挙げられる。

(i) 芳香族系有機基としては

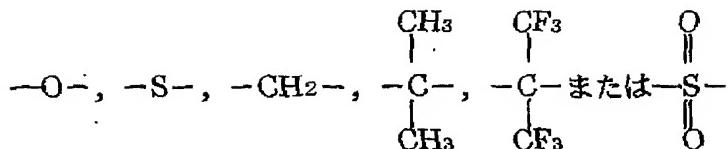


20

(式中、pは0～10の整数であり、qは0～5の整数を意味する。)

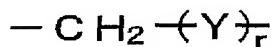
で表される置換基が挙げられる。

また、上記式中、Xは



である。また、Xは繰り返し単位中において同一であってもよく、異なっていてもよい。a、b、cおよびdは-H、-CH₃、-OCH₃、-CF₃または-O-CF₃であり、同一であってもよく、異なっていてもよい。

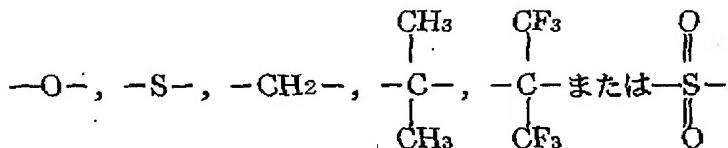
5 (ii) 脂肪族系有機基としては



(式中、rは0～10の整数を意味する。)

で表される置換基が挙げられる。

また、上記式中、Yは



10

である。また、Yは繰り返し単位中において同一であってもよく、異なっていてもよい。a、b、c及びdは-H、-CH₃、-OCH₃、-CF₃又は-O-CF₃であり、同一であってもよく、異なっていてもよい。

また、式(I)中、nは1～10,000である。nが10,000を越えると室温ではゲル化時間が短く作業性が低下し好ましくない。

このようなポリカルボジイミドを得るには、公知の方法を用いることができる。例えばT. W. Campbell et al. , J. Org. Chem., 28, 2069(1963)、L. M. Alberino et al. , J. Appl. Polym. Sci., 21, 1999(1977)、特開平2-292316号公報、特開平4-275359号公報などに記載のように有機溶媒中にて有機ジイソシア

ネートをカルボジイミド化触媒の存在下で反応させることによって容易に得られる。

上記ポリカルボジイミドの合成に用いる有機ジイソシアネートとしては、具体的には2, 4-トリレンジイソシアネート、2, 6-トリレンジイソシアネート、

5 1-メトキシフェニル-2, 4-ジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、3, 3'-ジメトキシ-4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、4,

4'-ジフェニルエーテルジイソシアネート、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジフェニルエーテルジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、2, 2-ビス[4-(4-イソシアナトフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス[4-(4-イソシアナトフェノキシ)メチル]プロパン、2, 2-ジメチル-1, 3-ビス(4-イソシアナトフェノキシ)プロパンなどを用いることができる。これらは一種もしくは二種以上を併用(共重合体が得られる)することができる。また、疎水性を与える目的で、一部

10 フッ素基と置換した有機ジイソシアネートを用いてもよい。

また、有機溶媒としては、具体的にはトルエン、キシレン、テトラクロロエチレン、1, 2-ジクロロエタン、クロロホルムなどのハロゲン化炭化水素類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサンなどのケトン類、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどの環状エーテル類などを用いることができ、これらは一種もしくは二種以上を併用することができる。

20 さらに、カルボジイミド化触媒としては、具体的には、3-メチル-1-フェニルホスホレン-1-オキシド、1-フェニル-2-ホスホレン-1-オキシド、1-エチル-2-ホスホレン-1-オキシド、1-エチル-2-ホスホレン-1-オキシド、あるいはこれらの3-ホスホレン異性体などのホスホレンオキシドを用いることができる。これらは一種もしくは二種以上を併用することができる。

25 さらに、カルボジイミド化触媒としては、具体的には、3-メチル-1-フェニルホスホレン-1-オキシド、1-フェニル-2-ホスホレン-1-オキシド、1-エチル-2-ホスホレン-1-オキシド、あるいはこれらの3-ホスホレン異性体などのホスホレンオキシドを用いることができる。これらは一種もしくは二種以上を併用することができる。

また重合反応の末期、中間、初期のいずれか、もしくは全般にわたり、モノイソシアネートを加えて末端封鎖処理をしてよい。このようなモノイソシアネートとしては、フェニルイソシアネート、 ρ -ニトロフェニルイソシアネート、 ρ -及びm-トリルイソシアネート、 ρ -ホルミルフェニルイソシアネート、 ρ -イソプロピルフェニルイソシアネートなどを用いることができる。このようにして得られたポリカルボジイミド溶液は、溶液の保存安定性に優れている。

得られたポリカルボジイミド溶液をガラス板上にキャストし、乾燥し剥離することでフィルムを得ることができる。また、上記溶液を真空乾燥し、また必要によつてはそれを粉碎することにより、粒子または粉末が得られる。

自己放電抑制機能については、カルボジイミドで作製したフィルムをアンモニアガスと接触させると、カルボジイミド基が消失することを赤外吸収スペクトルで確認できることから、カルボジイミド基のアンモニアガストラップ機能(W. With, Ber., 7, 10(1874))の発現によるものと推定される。

実施例

つぎに本発明を実施例及び比較例によりさらに具体的に説明する。なお、電池の評価はつぎのようにして行った。

(電池の評価)

まず、実施例及び比較例にて得られた電池の放電容量を測定した。次に、満充電後45°Cで1週間保管して自己放電させた後、放電容量を測定し、再度満充電後に放電容量を測定した。結果を表1に示した。放電レートは0.2C₅Aとし、容量保持率を以下の式で求めた。

$$\text{容量保持率} [\%] = (\text{自己放電後の放電容量 [Ah]} / ((\text{自己放電前の放電容量 [Ah]} + \text{自己放電後再満充電後の放電容量 [Ah]}) / 2)) \times 100$$

[実施例 I - 1]

タケネート80(武田薬品工業(株)製: 2, 4-トリレンジイソシアネート、2

, 6-トリレンジイソシアネート混合物) 100 g をカルボジイミド化触媒(3-メチル-1-フェニルホスホレン-1-オキシド) 0.06 g とイソプロピルフェニルイソシアネート 10 g と共にトルエン 500 g 中に投入し、100°Cで6時間反応し、ポリカルボジイミド溶液を得た(溶液A)。GPC(ゲルパーキエーショングロマトグラフィー)により分子量測定し、nを求めたところ 25 であった。その溶液をガラス板上にキャストした後、90°Cにて30分乾燥し、剥離してフィルム(厚さ 100 μm)を得た。

セパレータとしてポリプロピレンとポリエチレン繊維から成る不織布(目付け 60 g/m²)を、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 2.5 wt %水溶液に浸漬し、乾燥して使用した。

他方、水酸化ニッケル粉末 100 重量部、コバルト粉末 10 重量部、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)粉末 10 重量部及び水 20 重量部を混合して正極形成用分散液とした。この液を発泡ニッケル(Ni)板に圧入し、得られた Ni 板を乾燥後プレスしてシート化し正極とした。また、水素吸蔵合金(ミッシュユーメタル系) 100 重量部、PTFE 粉末 10 重量部及び水 20 重量部を混合して負極形成用分散液とし発泡 Ni 板に圧入し、これを乾燥後プレスしてこれをシートにし負極とした。

ボタン型ニッケル水素電池(2032 サイズ: 直径 20 mm、高さ 3.2 mm)の作製にあたり、前記セパレータを予め 7.2 kmol/m³ 水酸化カリウム電解液中に浸漬して真空含浸を行った。また、前記ポリカルボジイミドフィルムを 12 mm φ に打ち抜き(12.9 mg)、これを缶内に入れ、その上に集電のため Ni 網および Ni 集電板を置き、負極、セパレータ、正極、外蓋と積層した。

[実施例 I-2]

実施例 I-1 にて得られたポリカルボジイミド溶液(溶液A)を真空乾燥し、粉碎して粉末を得た。その粉末 10 mg をポリカルボジイミドフィルムの替わりに用いた以外は実施例 I-1 と同様にして同様のボタン型電池を製造した。

[実施例 I - 3 及び I - 4]

タケネート 80 に代え 4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネートを用いた以外は各々実施例 I - 1、実施例 I - 2 と同様にしてポリカルボジイミド溶液(溶液B)を得て(GPCによるnは408)電池を製造した。

5 [実施例 I - 5 及び I - 6]

タケネート 80 に代え 2, 2'-ジメチル-1, 3-ビス(4-イソシアナトフェノキシ)フェニル]プロパンを用いた以外は各々実施例 I - 1、実施例 I - 2 と同様にしてポリカルボジイミド溶液(溶液C)を得て(GPCによるnは18)電池を製造した。

10 [実施例 I - 7 及び I - 8]

タケネート 80 に代え 2, 2'-ビス[4-(4-イソシアナトフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパンを用いた以外は各々実施例 I - 1、実施例 I - 2 と同様にしてポリカルボジイミド溶液(溶液D)を得(GPCによるnは30)電池を製造した。

15 [比較例 I - 1]

ポリカルボジイミドを用いないこと以外は実施例 I - 1 と同様にして電池を製造した。

(セパレータへの適用①)

[実施例II-1]

20 実施例 I - 1 と同様にしてポリカルボジイミド溶液(溶液A)を得た(GPCによるnは25)。これを室温まで冷却後、真空乾燥し、乳鉢で粉碎した。目開き31μmの篩分を行い、通過したポリカルボジイミド粉末10重量部、上記の溶液Aを10重量部、トルエン10重量部を混合し、ディスパージョン液を作成した。

25 セパレータとしてポリプロピレンとポリエチレン繊維からなる不織布(目付け60g/m²)を前記ディスパージョン液に浸漬し、80°Cで30分乾燥しセパ

レータを得た。セパレータは予め 7.2 kmol/m^3 水酸化カリウム電解液中に浸漬して真空含浸を行い、孔中に電解液を導入し、2032 サイズボタン型ニッケル水素電池を製造した。なお、正極、負極、Ni 網、Ni 板および缶蓋は実施例 I-1 と同じものを用いた。

5 [実施例II-2]

UHP E粉末(重量平均分子量450万、融点135°C、平均粒径 $106\mu\text{m}$ (メッシュ分級品))2kgを、円筒形金網カゴ(内径15cm)の中心に外径4cmの円筒形金網カゴを配しその空隙のドーナツ状部にポリテトラフルオロエチレン多孔質フィルムを内側に貼った金型からなる保形具に充填した。この金型を金属製耐熱耐圧容器(水蒸気の導入管及びその開閉バルブを備える)に入れ、真空ポンプにより雰囲気圧を 1.3kPa とした。そして、ポンプを停止し、そのまま30分放置後、バルブを開き、水蒸気を導入し 120°C まで10分で昇温し、30分保持した。その後、水蒸気圧を 0.4MPa まで上げ温度 145°C とし、このまま3時間加熱焼結した後、バルブを閉じ自然冷却させ、円筒状のUHP E多孔質体を得た。得られた多孔質体を切削旋盤により厚さ $200\mu\text{m}$ に切削し、空孔率38%の多孔性シートを得た。

このセパレータを用い、ディスパージョン溶液がポリカルボジイミド粉末10重量部、トルエン10重量部を混合したディスパージョン液であること以外は実施例II-1と同様に、ボタン型電池を製造した。

20 [実施例II-3及びII-4]

タケネート80に代え4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートを用いた以外は各々実施例II-1、実施例II-2と同様にしてポリカルボジイミド溶液(溶液B)を得(GPCによるnは408)電池を製造した。

[実施例II-5及びII-6]

25 タケネート80に代え2,2'-ジメチル-1,3-ビス(4-イソシアナトフェノキシ)フェニル]プロパンを用いた以外は各々実施例II-1、実施例II-2と同

様にしてポリカルボジイミド溶液(溶液C)を得(GPCによるnは18)電池を製造した。

[実施例II-7及びII-8]

タケネート80に代え2,2'-ビス[4-(4-イソシアナトフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパンを用いた以外は各々実施例II-1、実施例II-2と同様にしてポリカルボジイミド溶液(溶液D)を得(GPCによるnは30)電池を製造した。

[比較例II-1]

実施例II-2に使用したシート基材にポリカルボジイミド塗布を行わない以外は同様にして電池を製造した。

(セパレータへの適用②)

[実施例III-1]

実施例1-1と同様にしてポリカルボジイミド溶液(溶液A)を得(GPCによるnは25)、室温まで冷却した。この溶液に、ポリプロピレンとポリエチレン繊維とからなる不織布(目付け60g/m²)を浸漬し、取り出した後90°Cで30分乾燥して電池用セパレータを得た。このセパレータのポリマー付着量は22g/m²であった。セパレータを予め7.2kmol/m³水酸化カリウム電解液中に浸漬して真空含浸を行い、孔中に電解液を導入した。このセパレータを用いて2032サイズ(直径20mm、高さ3.2mm)ボタン型ニッケル水素電池を製造した。なお、正極、負極、Ni網、Ni板および缶蓋は実施例I-1と同じものを用いた。

[実施例III-2]

タケネート80に代え4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートを用いた以外は各々実施例III-1と同様にしてポリカルボジイミド溶液(溶液B)を得(GPCによるnは408)電池を製造した。

[実施例III-3]

タケネート 80 に代え 2,2'-ジメチル-1,3-ビス(4-イソシアナトフェノキシ)フェニル]プロパンを用いた以外は各々実施例III-1と同様にしてポリカルボジイミド溶液(溶液C)を得(GPCによるnは18)電池を製造した。

[実施例III-4]

5 タケネート 80 に代え 2,2'-ビス[4-(4-イソシアナトフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパンを用いた以外は各々実施例III-1と同様にしてポリカルボジイミド溶液(溶液D)を得(GPCによるnは30)電池を製造した。

(セパレータへの適用③)

[実施例IV-1]

10 実施例II-2と同様にしてUHPE粉末より多孔性シート(厚さ 200 μm、空孔率 38%)を得た。また、実施例I-1と同様にしてポリカルボジイミド溶液(溶液A)を得た。GPCによるnを求めたところ 25 であった。この溶液を室温まで冷却後、前記多孔性シートを浸漬した。ついで多孔性シートを取り出し、90°Cで 30 分乾燥しトルエンを蒸発除去して、電池用セパレータ(ポリマーの付着量は 21 g/m²)を得た。このセパレータを予め 7.2 kmol/m³水酸化カリウム電解液中に浸漬して真空含浸を行い、前記と同様の 2032 サイズボタン型ニッケル水素電池を製造した。なお、正極、負極、Ni 網、Ni 板および缶蓋は実施例I-1と同じものを用いた。

[実施例IV-2]

20 タケネート 80 に代えキシリレンジイソシアネートを用いた以外は実施例IV-1と同様にして、ポリカルボジイミド溶液を得た。得られたポリカルボジイミドのnの値は 300 であった。この溶液を用いてセパレーターを調整し実施例IV-1と同様にして電池を製造した。

[実施例IV-3]

25 タケネート 80 に代え 4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートを用いた以外は各々実施例IV-1と同様にしてポリカルボジイミド溶液(溶液B)を得(GP

Cによるnは408)電池を製造した。

[実施例IV-4]

タケネート80に代え2,2'-ジメチル-1,3-ビス(4-イソシアナトフェノキシ)フェニル]プロパンを用いた以外は各々実施例IV-1と同様にしてポリカルボジイミド溶液(溶液C)を得(GPCによるnは18)電池を製造した。

[実施例IV-5]

タケネート80に代え2,2'-ビス[4-(4-イソシアナトフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパンを用いた以外は各々実施例IV-1と同様にしてポリカルボジイミド溶液(溶液D)を得(GPCによるnは30)電池を製造した。

(多孔性のポリカルボジイミドシートからなるセパレータ①)

[実施例V-1]

実施例I-1と同様にしてポリカルボジイミド溶液(溶液A)を得た(GPCによるnは25)。この溶液を室温まで冷却後、ガラス上にキャストし、90°Cで30分加熱後剥離して厚み100μmのフィルムを得た。そのフィルムに直径30μmφの穿孔を1cm²あたり40000個を行い、空孔率28%、厚み100μmのセパレータとした。このセパレータを7.2kmol/L/m³水酸化カリウム電解液中に浸漬して真空含浸を行い、これを用いて2032サイズボタン型ニッケル水素電池を製造した。なお、正極、負極、Ni網、Ni板および缶蓋は実施例1-1と同じものを用いた。

[実施例V-2]

実施例V-1で得たポリカルボジイミド溶液を直径18μmの銅線に被覆し、直径52μmの被覆銅線を得た。次に直径60cmの芯体に緻密に捲回し、径が70cmになるまで多重に捲回し、芯体ごと160°Cで2時間加熱し融着管状一体化物を得た。これを冷却後、銅線に直交する方向で80μm厚にスライスし、シートを得た。そのシートを1mol/Lの塩酸に浸漬して導線を除去し、直径

18 μm の孔を有するセパレータ(空孔率28%、厚み80 μm)を得た。このセパレータを用いて実施例V-1と同様にして電池を製造した。

[実施例V-3]

タケネート80に代え4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートを用いた以外は各々実施例V-1と同様にしてポリカルボジイミド溶液(溶液B)を得(GPCによるnは408)電池を製造した。

[実施例V-4]

タケネート80に代え2,2'-ジメチル-1,3-ビス(4-イソシアナトフェノキシ)フェニル]プロパンを用いた以外は各々実施例V-1と同様にしてポリカルボジイミド溶液(溶液C)を得(GPCによるnは18)電池を製造した。

[実施例V-5]

タケネート80に代え2,2'-ビス[4-(4-イソシアナトフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパンを用いた以外は各々実施例V-1と同様にしてポリカルボジイミド溶液(溶液D)を得(GPCによるnは30)電池を製造した。

(多孔性のポリカルボジイミドシートからなるセパレータ②)

[実施例VI-1]

実施例I-1と同様にしてポリカルボジイミド溶液(溶液A)を得た(GPCによるnは25)。この溶液を室温まで冷却後、真空乾燥し、乳鉢で粉碎した。得られた粗粉末を、60メッシュのふるいを使用し、粗大粒子を除去した。このポリカルボジイミド粒子をシート状保形具にいれ、熱風乾燥炉中にて145°Cで、2時間焼結を行い、炉から取り出し冷却して多孔性焼結体シート(厚み300 μm 、空孔率30%)を得た。この多孔性焼結体シートを予め7.2kmol/m³水酸化カリウム電解液中に浸漬して真空含浸を行い、孔中に電解液を導入し、2032サイズボタン型ニッケル水素電池を製造した。なお、正極、負極、Ni網、Ni板および缶蓋は実施例I-1と同じものを用いた。

[実施例VI-2]

U H P E 粉末(重量平均分子量 4 5 0 万、融点 1 3 5 °C、平均粒径 1 0 6 μ m(メッシュ分級品)) 1 . 8 k g と実施例VI—1 にて作製したカルボジイミド粉末 1 . 2 k g とを、円筒形金網カゴ(内径 1 5 c m)の中心に外径 4 c m の円筒形金網カゴを配しその空隙のドーナツ状部に P T F E 多孔質フィルムを内側に貼った金型 5 からなる保形具に充填した。

この金型を金属製耐熱耐圧容器(水蒸気の導入管及びその開閉バルブを備える)に入れ、真空ポンプにより雰囲気圧を 1 . 3 k P a とした。そして、ポンプを停止し、そのまま 3 0 分放置後、バルブを開き、水蒸気を導入し 1 2 0 °Cまで 1 0 分で昇温し、3 0 分保持した。その後、水蒸気圧を 0 . 4 M P a まで上げ温度 10 14 5 °C とし、このまま 3 時間加熱焼結した後、バルブを閉じ自然冷却し、円筒状の多孔質体を得た。得られた多孔質体を切削旋盤により厚さ 2 0 0 μ m に切削し、空孔率 5 0 % のシート状のセパレータを得た。

このセパレータを用いた以外は実施例VI—1 と同様に、ボタン型電池を製造した。

15 [比較例VI—1]

ポリカルボジイミド粉末を用いずに、実施例VI—2 に使用した U H P E 粉末のみで同様の方法にて、厚み 2 0 0 μ m、空孔率 4 3 % の多孔性シートを得た。得られた多孔質フィルムを予め電解液中に浸漬して真空含浸を行い、孔中に電解液を導入し、2 0 3 2 サイズボタン型ニッケル水素電池(正極活物質：水酸化ニッケル(Ni)、負極活物質：水素吸蔵合金、電解液：水酸化カリウム水溶液)を作製した。

(ポリカルボジイミド被覆粒子からなるセパレータ)

[製造例VII—1] (ポリカルボジイミド焼結／U H P E 粉体)

実施例 I — 1 と同様にしてポリカルボジイミド溶液(溶液A)を得た(G P Cによる n は 2 5)。得られたポリカルボジイミドのテトラヒドロフラン中の G P C による n は 3 1 である。

得られた溶液と、U H P E粉末(重量平均分子量450万、融点135°C、平均粒径 $106\text{ }\mu\text{m}$ (メッシュ分級品)) 1.8 kg とをミキサーを用いて30分間攪拌した。ついで、熱風乾燥機(100°C)にて3時間乾燥し、得られた粒子凝集体を小型粉碎機にて粉碎し、ポリカルボジイミドで表面を被覆したポリマー粒子を得た。

つぎに、この粒子を隙間を有する金型に入れ、温度 25°C において圧力 20 MPa で圧縮したのち、熱風乾燥炉中、 145°C にて2時間焼結を行った。焼結後、炉から取り出して冷却し焼結した多孔性シート(厚み $300\text{ }\mu\text{m}$ 、空孔率25%)を得た。

10 [製造例VII-2]

保形具として、円筒形金網カゴ(内径 15 cm)の中心に、外径 4 cm の円筒形金網カゴを配し、その空隙のドーナツ状部にPTFE多孔質フィルムを内側に貼った金型からなる保形具を準備した。この保形具に、製造例VII-1にて用いたポリカルボジイミド被覆ポリマー粒子を充填した。この金型を金属製の耐熱耐圧容器(水蒸気の導入管及びその開閉バルブを備える)に入れ、真空ポンプを用いて雰囲気圧を 1.3 kPa とした。ついで、ポンプを停止し、そのまま30分放置後、バルブを開放し、水蒸気を導入し 120°C まで10分で昇温し30分保持した。その後、水蒸気圧を 0.4 MPa まで上げ温度 145°C とし、このまま3時間加熱焼結した後、バルブを閉じ自然冷却して、円筒状の多孔質体を得た。得られた多孔質体を切削旋盤により厚さ $200\text{ }\mu\text{m}$ に切削し、空孔率50%の多孔性シートを得た。

20 [比較製造例VII-1]

ポリカルボジイミド被覆ポリマー粒子の代わりに、U H P E粉末を用いた以外は製造例VII-2と同様にして多孔性シート(厚み $200\text{ }\mu\text{m}$ 、空孔率43%)を得た。

25 [製造例VII-3]

イソプロピルフェニルイソシアネート 20 g を使用した以外は、製造例VII—1 と同じ条件でポリカルボジイミド溶液を得た。得られたポリカルボジイミドの GPC による n は 15 である。以下製造例VII—2 と同じ操作で、厚み 200 μm 、空孔率 52 % の多孔性シートを得た。

5 [製造例VII—4]

イソプロピルフェニルイソシアネート 0.5 g を使用した以外は、製造例VII—1 と同じ条件でポリカルボジイミド溶液を得た。得られたポリカルボジイミドの GPC による n は 77 である。以下製造例VII—2 と同じ操作で、厚み 200 μm 、空孔率 50 % の多孔性シートを得た。

10 [製造例VII—5]

脂肪族ポリカルボジイミド溶液(日清紡(株)製、品名 GX—V07)を用いた以外は製造例VII—1 と同様の操作で表面にカルボジイミド基を有するポリカルボジイミド被覆ポリマー粒子を得た。その後、製造例VII—2 と同じ操作で、厚み 200 μm 、空孔率 51 % の多孔性シートを得た。

15 [実施例VII—1] ~ [実施例VII—5] 及び比較例VII—1

製造例及び比較製造例にて得られた多孔性シートをセパレータとして用い電池を製造した。まず、セパレータを予め電解液中に浸漬して真空含浸を行い、孔中に電解液を導入し、2032 サイズの 6 種のボタン型ニッケル水素電池(正極活物質：水酸化ニッケル、負極活物質：水素吸蔵合金、電解液：水酸化カリウム水溶液)を作製した。

20 (電極への適用①)

[実施例VIII—1]

実施例 I—1 と同様にしてポリカルボジイミド溶液(溶液 A)を得た(GPC による n は 25)。この溶液を室温まで冷却後、真空乾燥し、乳鉢で粉碎した。

25 他方、水酸化ニッケル粉末 100 重量部、コバルト粉末 10 重量部、上記ポリカルボジイミド粉末を 6 重量部、PTFE 粉末 10 重量部及び水 20 重量部を混

合して発泡ニッケル(Ni)板に圧入し、これを乾燥後プレスしてシート化して正極とした。また、水素吸蔵合金(ミッシュメタル系)100重量部、PTFE粉末10重量部及び水20重量部を混合して発泡Ni板に圧入し、これを乾燥後プレスしてこれをシートにし負極とした。

5 セパレータとしてポリプロピレンとポリエチレン纖維から成る不織布(目付け60g/m²)をドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム2.5wt%水溶液に浸漬後乾燥し使用した。セパレータは予め7.2kmol/m³水酸化カリウム電解液中に浸漬して真空含浸を行い、孔中に電解液を導入し、2032サイズボタン型ニッケル水素電池を製造した。

10 [実施例VIII-2]

実施例VIII-1と同様に上記ポリカルボジイミド粉末を負極に混合し発泡Ni板に圧入し、これを乾燥後プレスしてシートにし負極とした。正極にはポリカルボジイミド粉末を添加しなかった。それ以外は実施例VIII-1と同様にして電池を作成した。

15 [実施例VIII-3]

実施例VIII-1の正極と実施例VIII-2の負極を用いた以外は実施例VIII-1と同様にして電池を作成した。

[実施例VIII-4]

タケネート80に代え4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートを用いた以外は各々実施例VIII-1と同様にしてポリカルボジイミド溶液(溶液B)を得(GPCによるnは408)電池を製造した。

[実施例VIII-5]

タケネート80に代え2,2'-ジメチル-1,3-ビス(4-イソシアナトフェノキシ)フェニル]プロパンを用いた以外は各々実施例VIII-1と同様にしてポリカルボジイミド溶液(溶液C)を得(GPCによるnは18)電池を製造した。

[実施例VIII-6]

タケネート 80 に代え 2,2'-ビス[4-(4-イソシアナトフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパンを用いた以外は各々実施例VIII-1と同様にしてポリカルボジイミド溶液(溶液D)を得(GPCによるnは30)電池を製造した。

[比較例VIII-1]

5 ポリカルボジイミド散布を行わない以外は実施例VIII-1と同様に、電池を製造した。

(電極への適用②)

[実施例IX-1]

実施例I-1と同様にしてポリカルボジイミド溶液(溶液A)を得た(GPCによるnは25)。この溶液を室温まで冷却後、真空乾燥し、乳鉢で粉碎した。他方、水酸化ニッケル粉末100重量部、コバルト粉末10重量部、PTFE粉末10重量部及び水20重量部を混合して発泡ニッケル(Ni)板に圧入し、これを乾燥後プレスしてシート化し正極とした。また、負極活物質としての水素吸蔵合金(ミッショメタル系)100重量部、PTFE粉末10重量部及び水20重量部を混合して発泡Ni板に圧入し、これを乾燥し、その上に前記のポリカルボジイミドを活物質重量100に対し5となるように均一に分散してプレスしてこれをシート化し負極とした。セパレータとしてポリプロピレンとポリエチレン繊維から成る不織布(目付け60g/m²)をドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム2.5wt%水溶液に浸漬し乾燥して使用した。セパレータは予め7.2kmol/m³水酸化カリウム電解液中に浸漬して真空含浸を行い、孔中に電解液を導入し、2032サイズボタン型ニッケル水素電池を製造した。

[実施例IX-2]

正極上にポリカルボジイミド化合物を活物質重量100に対し5となるように均一に分散してプレスしてこれをシート化し正極とし、負極上にはポリカルボジイミドを添加しない以外は実施例IX-1と同様に電池を作成した。

[実施例IX-3]

実施例IX-1の負極と、実施例IX-2の正極を使用する以外は実施例IX-1と同様に電池を作成した。

[実施例IX-4]

タケネート80に代え4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートを用いた以外は各々実施例IX-1と同様にしてポリカルボジイミド溶液(溶液B)を得(GPCによるnは408)電池を製造した。

[実施例IX-5]

タケネート80に代え2,2'-ジメチル-1,3-ビス(4-イソシアナトフェノキシ)フェニル]プロパンを用いた以外は各々実施例IX-1と同様にしてポリカルボジイミド溶液(溶液C)を得(GPCによるnは18)電池を製造した。

[実施例IX-6]

タケネート80に代え2,2'-ビス[4-(4-イソシアナトフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパンを用いた以外は各々実施例IX-1と同様にしてポリカルボジイミド溶液(溶液D)を得(GPCによるnは30)電池を製造した。

15 [比較例IX-1]

ポリカルボジイミドを用いないこと以外は実施例IX-1と同様にして電池を製造した。

(セパレータと電極との間への適用)

[実施例X-1]

20 実施例I-1と同様にしてポリカルボジイミド溶液(溶液A)を得た(GPCによるnは25)。これを室温まで冷却後、真空乾燥し、乳鉢で粉碎した。セパレータとしてポリプロピレンとポリエチレン繊維からなる不織布(目付け60g/m²)をドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム2.5wt%水溶液に浸漬後乾燥し使用した。

25 セパレータは予め7.2kmol/m³水酸化カリウム電解液中に浸漬して真空含浸を行い、孔中に電解液を導入し、2032サイズボタン型ニッケル水素電

池を製造した。その際、セパレータと負極の間に前記ポリカルボジイミド粉末を 5 m g 散布した。なお、正極、負極、N i 網、N i 板および缶蓋は実施例 I - 1 と同じものを用いた。

[実施例 X - 2]

5 セパレータとして、実施例 II - 2 で用いたシート状の U H P E 多孔体を用いた以外は実施例 X - 1 と同様にしてボタン型電池を製造した。

[実施例 X - 3]

セパレータと正極の間に上記ポリカルボジイミド粉末を 5 m g 散布し、セパレータと負極の間には散布しなかった以外は実施例 X - 1 と同様にして電池を作成した。

[実施例 X - 4]

セパレータと正極の間、セパレータと負極の間にそれぞれ上記ポリカルボジイミド粉末を 2.5 m g ずつ散布した以外は実施例 X - 1 と同様に電池を作成した。

[実施例 X - 5 及び X - 6]

タケネート 8 0 に代え 4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートを用いた以外は各々実施例 X - 1、X - 2 と同様にしてポリカルボジイミド溶液(溶液 B)を得(GPCによる n は 408)電池を製造した。

[実施例 X - 7 及び X - 8]

20 タケネート 8 0 に代え 2,2'-ジメチル-1,3-ビス(4-イソシアナトフェノキシ)フェニル]プロパンを用いた以外は各々実施例 X - 1、X - 2 と同様にしてポリカルボジイミド溶液(溶液 C)を得(GPCによる n は 18)電池を製造した。

[実施例 X - 9 及び X - 10]

25 タケネート 8 0 に代え 2,2'-ビス[4-(4-イソシアナトフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパンを用いた以外は各々実施例 X - 1、X - 2 と同様

にしてポリカルボジイミド溶液(溶液D)を得(GPCによるnは30)電池を製造した。

[比較例X-1]

実施例X-2においてセパレータと負極との間にポリカルボジイミド粉末の散布を行わない以外は実施例X-2と同様にして電池を製造した。
5

[表1]

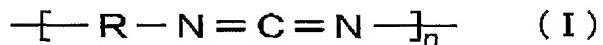
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	X
ポリカルボジイミド 樹脂	ポリカルボジイミド形状 フィルム	粉末	不織布	UHPE	不織布	UHPE	ポジイミド 被覆粒子	セバレータ セバレータ	セバレータ／電極間
A	(I-1) 69	(I-2) 66	(II-1) 83	(II-2) 82	82	80	85	82	(X-1) 82
B	(I-3) 70	(I-4) 68	(II-3) 83	(II-4) 83	83	82	-	76	(X-2) 82
C	(I-5) 67	(I-6) 66	(II-5) 79	(II-6) 80	81	77	-	78	(X-3) 82
D	(I-7) 68	(I-8) 67	(II-7) 76	(II-8) 75	73	75	-	73	(X-4) 81
例	-	-	-	-	-	-	-	-	-
比較例	56	-	56	-	56	56	44	44	56

産業上の利用可能性

ポリカルボジイミドをシート、粉末、被膜などの種々の形態で電池の缶内、例えばセパレータ材料、電極材料として用いたり、あるいはセパレータ、電極に添加したり、さらにはセパレータと電極との間などに存在させることにより高い自己放電抑制効果が得られ電池寿命が向上する。

請求の範囲

1. 下式(I) :



(式中、Rは有機基、nは1~1000の整数を意味する。)

- 5 にて示されるカルボジイミド単位を分子内に有するポリマーを内蔵してなる電池。
。
2. ポリマーがシート状、粒子状又は粉末状である請求項1の電池。
3. 電池内部のセパレータがポリオレフィンである請求項1の電池。
4. セパレータが超高分子量ポリエチレン粉末を焼結した多孔性シートである請求項3の電池。
- 10 5. ポリマーがセパレータの表面の少なくとも一部を被覆してなる請求項1の電池。
6. セパレータ表面の少なくとも一部が前記ポリマーにて被覆されたポリオレフィン繊維からなる不織布シートである請求項1の電池。
- 15 7. セパレータが前記ポリマーからなる多孔性シートである請求項1の電池。
8. セパレータとして前記ポリマー粉末を融点以上の温度で焼結して得た多孔性焼結体シートを用いてなる請求項1の電池。
9. セパレータが前記ポリマーとポリオレフィン粒子をポリオレフィン粒子の融点以上で焼結して得られた多孔性焼結体シートである請求項1の電池。

10. セパレータが多孔性焼結体を切削した多孔性シートである請求項 1 の電池。

11. セパレータが、芯材粒子表面にポリカルボジイミドの被覆層を設けた被覆ポリマー粒子からなる多孔性シートである請求項 1 の電池。

5 12. 芯材粒子がポリオレフィン樹脂である請求項 11 の電池。

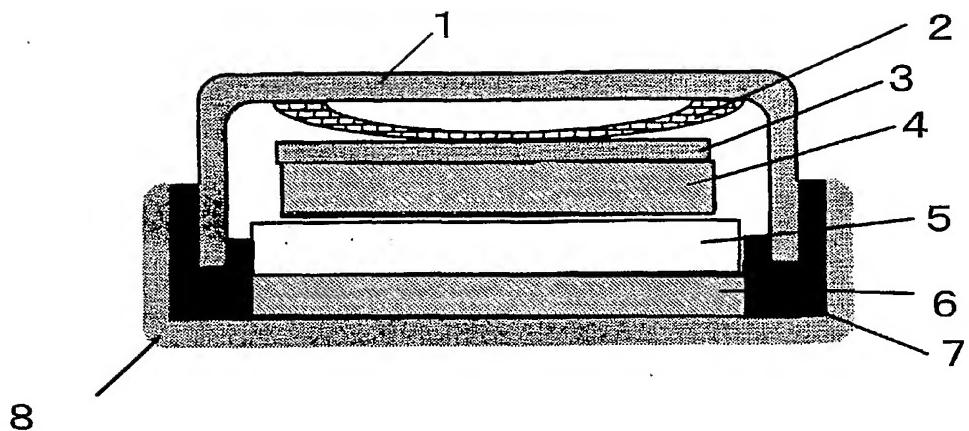
13. 電池の正極又は負極の少なくとも一方において、その表面及び／又は内部に、ポリマーが用いられてなる請求項 1 の電池。

14. ポリマーの粒子または粉末がセパレータと電極との間に用いられてなる請求項 1 の電池。

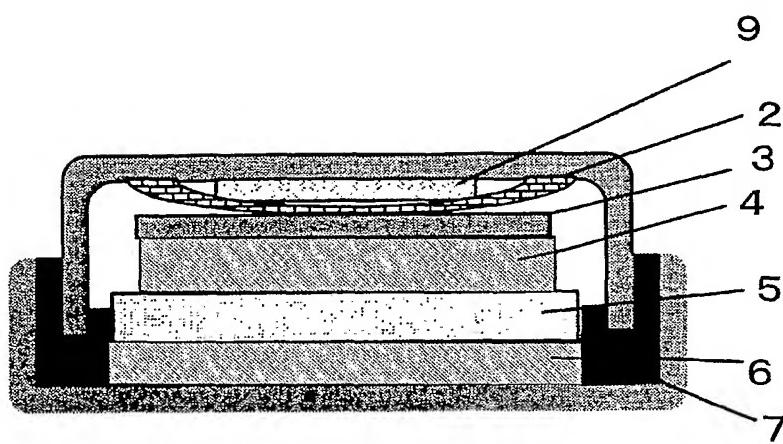
10 15. セパレータの空隙にポリマーを配置した請求項 1 の電池。

16. 電池がアルカリ二次電池である請求項 1 の電池。

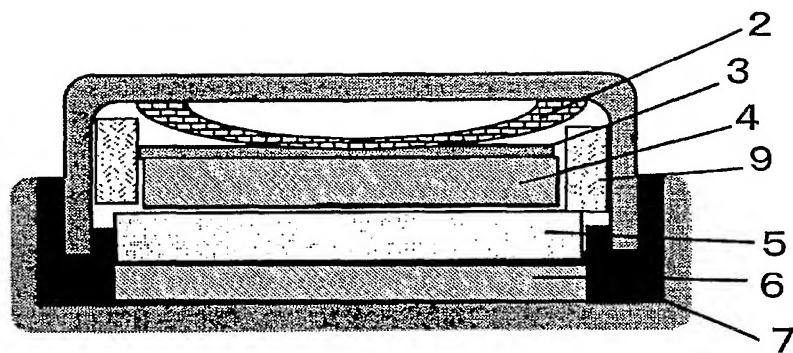
第1図



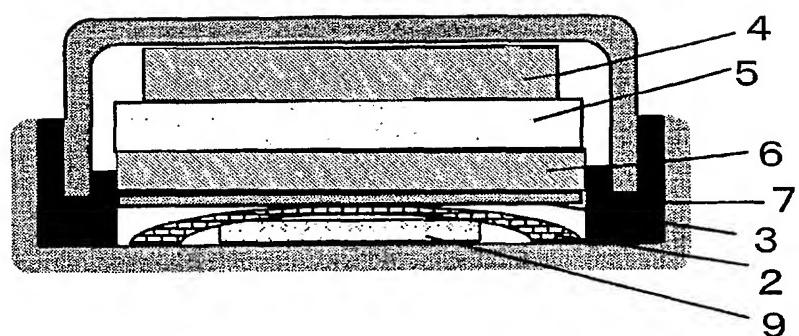
第2図



第3図



第4図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/02917

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ H01M 4/62

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ H01M 4/02-4/62, 10/24-10/40

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2001
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2001 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2001

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
JICST FILE ON SCIENCE AND TECHNOLOGY (JOIS)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US, 5093214, A (Nisshinbo Industries, Inc.), 03 March, 1992 (03.03.92), column 2, line 60 to column 4, line 19; column 7, working example 8; column 11, Claims 1 to 2 & JP, 2-152167, A (Nisshinbo Industries, Inc.), 12 June, 1990 (12.06.90), Claims 1 to 2; page 2, lower left column, line 8 to page 3, upper left column, line 2; page 5, upper left column, working example 8	1, 8, 10
A	column 2, line 60 to column 4, line 19; column 7, working example 8; column 11, Claims 1 to 2 & JP, 2-152167, A (Nisshinbo Industries, Inc.), 12 June, 1990 (12.06.90), Claims 1 to 2; page 2, lower left column, line 8 to page 3, upper left column, line 2; page 5, upper left column, working example 8	2-7 11-16
X	JP, 10-294129, A (Toyota Central Research and Development Laboratories, Inc.), 04 November, 1998 (04.11.98), Par. Nos. [0025] to [0035], [0055]	1, 3
A	& US, 6077628, A	2, 4-16
X	JP, 2-98004, A (Yuasa Battery Co., Ltd.), 10 April, 1990 (10.04.90), Claim 2; page 1, lower right column, lines 11 to 14 (Family: none)	1, 2

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
18 June, 2001 (18.06.01)

Date of mailing of the international search report
03 July, 2001 (03.07.01)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/02917

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 6-16907, A (Nisshinbo Industries, Inc.), 25 January, 1994 (25.01.94), Par. Nos. [0010], [0019]	1
A	D. R. Wiff et al., "Polycarbodiimide and polymide/cyanate thermoset in situ molecular composites", Journal of Materials Research, July, 1998 (07.98), Vol.13, No.7, pages 1840 to 1847	1-16

A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC))

Int. C17 H01M 4/62

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))

Int. C17 H01M 4/02-4/62, 10/24-10/40

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2001年
 日本国登録実用新案公報 1994-2001年
 日本国実用新案登録公報 1994-2001年

国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称、調査に使用した用語)

JICST 科学技術文献ファイル(JOIS)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	US, 5093214, A (Nisshinbo Industries, Inc.), 03.3 月. 1992(03.03.92), 第2欄第60行~第4欄第19行、 第7欄実施例8及び第11欄請求項1~2 & JP, 2-152 167, A (日清紡績株式会社) 12.6月. 1990(12.06.9 0), 特許請求の範囲第1~2項、第2頁左下欄第8行~第3頁左 上欄第2行、第5頁左上欄実施例8	1, 8, 10
A		2-7 11-16
X	JP, 10-294129, A (株式会社豊田中央研究所), 4.11 月. 1998(04.11.98), 【0025】~【0035】, 【0 055】 & US, 6077628, A	1, 3
A		2, 4-16

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示す
もの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日
以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行
日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する
文献(理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって
出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論
の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明
の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上
の文献との、当業者にとって自明である組合せによ
って進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

18. 06. 01

国際調査報告の発送日

03.07.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官(権限のある職員)

三宅正之



4X 8939

電話番号 03-3581-1101 内線 3435

C(続き) .	関連すると認められる文献	関連する 請求の範囲の番号
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	
X	JP, 2-98004, A(湯浅電池株式会社), 10.4月. 1990 (10.04.90), 特許請求の範囲第2項, 第1頁右下欄第11~14行(ファミリーなし)	1, 2
X	JP, 6-16907, A(日清紡績株式会社), 25.1月. 1994 (25.01.94), 【0010】、【0019】	1
A	D.R. Wiff et al., "Polycarbodiimide and polyimide/cyanate thermoset in situ molecular composites", Journal of Materials Research, July. 1998, Vol. 13, No. 7, p. 1840-1847	1-16